

PROGRAMME

N° 539.

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3^e ET 4^e EXAMENS

et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 31 juillet 1893

PAR

Henri AZÉMA

Né à Montpellier

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1893

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MES PARENTS

A MES MAÎTRES

A MES AMIS

H. AZÉMA.

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

ACIDE SULFURIQUE



L'acide sulfurique ne se trouve pas à l'état de liberté dans l'organisme de l'homme. Il se trouve, dans les combinaisons avec des bases, en petites quantités dans le sang et dans tous les liquides de l'économie, à l'exception du lait, du suc gastrique et de la bile. On constate souvent des sédiments à l'état de sulfate de calcium dans les urines.

Préparation.— Il existe plusieurs modes de préparation de l'acide sulfurique. Le plus usité est le suivant :

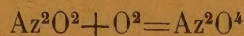
On oxyde l'anhydride sulfureux par l'acide azotique en présence de l'oxygène de l'air et de la vapeur d'eau. La trans-

formation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est exothermique et elle a lieu en présence de l'eau, à la température ordinaire, sous l'influence de l'oxygène de l'air. Mais cette transformation est fort lente. Donnons d'abord une description rapide de l'appareil :

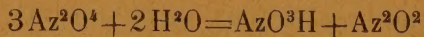
A l'orifice d'un grand ballon de verre de 5 ou 6 litres, on adapte un bouchon de liège que traversent cinq tubes de verre. Les trois premiers, recourbés une fois, sont respectivement en relation : 1° avec un appareil producteur d'anhydride sulfureux ; 2° avec un appareil producteur de bioxyde d'azote ; 3° avec un ballon contenant de l'eau portée à l'ébullition et contenant de la vapeur d'eau ; le quatrième tube, qui, comme les précédents, pénètre jusqu'à quelques centimètres du fond du ballon, est relié par un caoutchouc jusqu'à un appareil quelconque, susceptible de fournir un courant d'air (trompe soufflante, soufflet d'émailleur, etc.) ; enfin le dernier tube fait communiquer l'intérieur du ballon avec l'atmosphère et s'arrête un peu au-dessous du bouchon. On fait fonctionner lentement les appareils à bioxyde d'azote et à vapeur d'eau, plus rapidement ceux à gaz sulfureux et à air. Le ballon se remplit aussitôt de vapeurs rouges.

Voici les réactions successives qui se passent :

Le bioxyde d'azote, en arrivant dans le ballon au contact de l'oxygène de l'air, se change en hypoazotide :

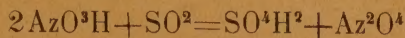


dont les vapeurs rutilantes garnissent le ballon. Ces vapeurs entrent en contact avec la vapeur d'eau ; il se produit alors de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

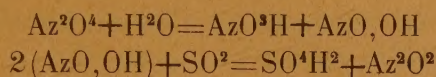


Le bioxyde d'azote, en présence de l'oxygène de l'air sans cesse renouvelé, rentre dans le même cycle de réactions et se

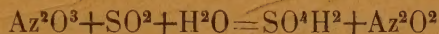
change aussi complètement en acide azotique. Ce dernier, aussitôt engendré, réagit sur le gaz sulfureux qu'il oxyde et change en acide sulfurique, en passant lui-même à l'état d'hypoazotide.



L'acide sulfurique se condense et s'accumule au fond du ballon, tandis que l'hypoazotide, détruit par l'eau, se change finalement en acide azotique. Il est établi, cependant, que l'acide azoteux, qui ne figure pas dans les réactions précédentes, ainsi que l'hypoazotide, agit directement sur le gaz sulfureux, pour le transformer en acide sulfurique :

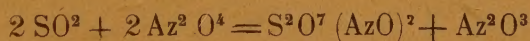


et, pour l'anhydride azoteux :



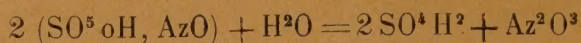
Dans tous les cas, les composés nitrés se retrouvent après l'oxydation du gaz sulfureux; ils ne servent, en quelque sorte, que d'intermédiaire entre celui-ci et l'oxygène.

Remarque. — Si, dans la méthode précédente, on supprime le courant de vapeur d'eau et qu'on diminue un peu l'afflux de l'air, on voit les parois du ballon se tapisser de cristaux incolores, formés par les gaz qui ne rencontrent plus dans l'appareil que fort peu de vapeur d'eau. On constate, en outre, que les vapeurs rutilantes disparaissent rapidement. Ces cristaux sont désignés sous le nom de cristaux de chambres de plomb ou d'anhydrosulfate de nitrosyle $\text{S}^2\text{O}^7(\text{AzO})^2$.

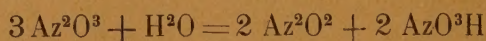


Cette combinaison est le plus souvent accompagnée d'une autre, solide également, le *sulfate acide de nitrosyle*.

D'après L. Weber, ce dernier corps aurait une action prépondérante dans les phénomènes des chambres de plomb. Tous deux, d'ailleurs, sont détruits par un excès d'eau.



puis l'anhydride azoteux est lui-même changé par l'eau en bioxyde d'azote et acide azotique :

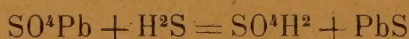


Ce bioxyde d'azote s'oxyde de nouveau quand on insuffle de l'air dans le ballon et fournit des vapeurs d'hypoazotide.

Impuretés et purification. — L'acide sulfurique du commerce est loin d'être pur ; pour l'usage médical, il ne doit être employé qu'après avoir été purifié.

Les principales impuretés qui souillent l'acide sulfurique sont : de l'anhydride sulfureux, des composés nitreux, du sulfate de plomb, provenant de l'attaque, par l'acide sulfurique, des cornues de plomb où se fait la concentration ou bien des chambres de plomb ; enfin des composés arsenicaux (acide arsénieux ou acide arsénique). Ces composés arsenicaux proviennent des pyrites de fer grillées.

On reconnaît la présence du plomb en étendant l'acide sulfurique d'eau et traitant celui-ci par l'hydrogène sulfuré (méthode d'Orfila):



Il se forme un précipité noir.

L'arsenic se décèle par la méthode de Marsh.

Bugny et Guignier ont montré que l'acide arsénieux se trouvait à l'état d'acide arsénique, lequel est fixe. Pour s'en débarrasser, on n'aura donc qu'à distiller.

On reconnaît facilement la présence de l'acide azotique en

versant l'acide sulfurique sur des cristaux de sulfate ferreux qui se colorent en rouge ou en brun si l'acide sulfurique contient des composés nitreux.

Deux méthodes peuvent être employées pour la purification de l'acide sulfurique :

La première est celle du codex, dont nous ne parlerons pas, pour nous occuper de la suivante qui est la plus usitée :

On ajoute à l'acide sulfurique du commerce de l'acide nitrique pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique qui, étant plus fixe, restera au fond de la cornue, par distillation ; puis 3 ou 4 grammes de sulfate d'ammoniaque cristallisé par kilogramme. Les composés nitreux, souillant l'acide sulfurique, réagissent sur l'ammoniaque du sel et se détruisent.



On introduit le mélange dans une cornue en verre, au moyen d'un tube à entonnoir pénétrant jusqu'à la panse de la cornue et on procède à la distillation.

Dans ce but, la cornue est chauffée dans une grille annulaire qui permet d'élever sa température par les côtés et non par le fond, pour éviter les soubresauts pouvant causer la rupture de l'appareil, étant donné la densité du liquide.

Il vaut mieux encore placer la cornue dans un bain de sable, le tout étant entouré d'un manchon métallique (appareil Blondeau). On dispose ensuite les charbons ardents autour de ce manchon, dans un fourneau en grès. Comme réfrigérant, il est commode de substituer au ballon qui est librement en communication avec la cornue, un long tube en verre, épais, amenant le liquide distillé dans un ballon ou flacon. On distille jusqu'à ce qu'on ait recueilli les deux tiers de l'acide.

Caractères physiques.— L'acide sulfurique pur est un liquide

de consistance sirupeuse, presque deux fois plus lourd que l'eau (densité 1,843 à $+ 15^{\circ}$), incolore, inodore. Il bout à $32^{\circ},5$ et se solidifie à $- 34^{\circ}$. Il doit se volatiliser sans aucun résidu.

Caractères chimiques.— L'acide sulfurique absorbe l'humidité de l'air et corrode énergiquement les tissus organiques en les colorant en noir. Il s'unit avec l'eau avec un grand dégagement de chaleur suivie d'une contraction du mélange.

Lorsqu'on chauffe l'acide sulfurique avec des corps avides d'oxygène tels que le charbon, le soufre, le mercure, le cuivre, il est réduit et transformé en anhydride sulfureux.

Il ne doit pas décolorer le sulfate d'indigo ni le permanganate de potasse (acide sulfureux).

Versant sur l'acide sulfurique une couche d'eau sans agiter, la surface de contact des deux liquides n'est pas troublée (plomb).

Mélangé avec un peu de sulfate ferreux, il ne doit pas prendre une coloration rose (composé nitreux).

Introduit dans un appareil de Marsh, il ne doit pas y avoir d'anneau métallique (arsenic).

Étendu de 15 fois son poids d'eau et sursaturé par la potasse, il ne se colore pas par addition de quelques gouttes de réactif de Nessler (ammoniaque).

L'acide sulfurique est un acide bibasique ; il peut donc former deux espèces de sels : les sulfates acides et les sulfates neutres.

Deux molécules d'acide sulfurique peuvent se combiner en perdant une molécule d'eau et former ainsi un premier anhydre $S^2O^7H^2$. Ce premier anhydre est un acide bibasique ; c'est l'acide disulfurique ou acide sulfurique de Nordhausen.

On l'obtient par la calcination du sulfate de fer desséché.

Cet acide constitue un liquide oléagineux, généralement

coloré en brun et répandant à l'air des fumées blanches. Il est employé pour dissoudre l'indigo. Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en acide sulfurique et en deuxième anhydride, l'anhydride sulfurique SO^3 .



L'acide sulfurique précipite en blanc le chlorure de baryum. Le précipité est insoluble dans beaucoup d'eau et dans l'acide azotique.

Emploi. — L'acide sulfurique est un caustique violent. Étendu convenablement, il est employé à l'intérieur contre les fièvres typhoïdes, le scorbut, les diarrhées, les blennorrhées. Il a été proposé comme préservatif et curatif de la colique de plomb.

L'acide sulfurique est la base de l'alcoolé et de la limonade de ce nom (eau de Rabel). Il est employé également dans l'eau d'arquebuse de Théder, de l'élixir vitriolique de Mynsicht et du caustique safrané de Rust ou de Velpeau (mélange de noir de fumée ou de safran et d'acide sulfurique).

Dose : pour l'intérieur, jusqu'à agréable acidité.

SULFATE DE SOUDE



Il a été découvert par Glauber, en 1658, en examinant la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique. On l'a trouvé dans certaines salines à l'état anhydre cristallisé ; c'est la thénardite. A l'état d'hydrate, effleuri, Beudant l'a nommé exanthalose. En combinaison avec la chaux, c'est la glaubérite, d'où le nom de sel cathartique de Glauber qu'on lui donne. Il vient généralement de Lorraine, où des sources salées le produisent en quantité par évaporation. On l'extrait aussi, par le froid, des eaux-mères des marais salants du Midi, d'après les procédés de M. Balard.

Préparation. — Dans les laboratoires, on l'obtient de la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique dans la fabrication de l'acide chlorhydrique.



Le résidu de l'opération (*Terra damnata*, de Glauber) est repris par l'eau et soumis à la cristallisation, qui lui fait perdre l'excès d'acide qu'il pourrait avoir obtenu.

Purification. — Le sulfate de soude est purifié par cristallisation. On le chauffe doucement dans une capsule en porcelaine, après l'avoir additionné du quart de son poids d'eau ;

on obtient rapidement une liqueur que l'on filtre, s'il est nécessaire, et on soumet celle-ci à une nouvelle cristallisation. On obtient alors des cristaux très nets, qui sont égouttés et séchés à l'air.

Caractères physiques et chimiques. — Le sulfate de soude se présente en cristaux formés de prismes à quatre pans, avec 10 molécules d'eau de cristallisation. Il est incolore, très efflorescent, d'une saveur fraîche, moins amère que celle du sulfate de magnésie. Il est soluble dans l'eau, il fond dans son eau de cristallisation (fusion aqueuse), et il n'éprouve la fusion ignée qu'à une haute température.

Il présente à un haut degré le phénomène de la sursaturation.

Impuretés. — Le sulfate de soude pur ne doit pas donner de précipité par le nitrate d'argent, ce qui indiquerait des chlorures. Il ne doit pas contenir aussi du sulfate de chaux qui sera décelé par l'oxalate d'ammoniaque. La présence du cuivre et du plomb sera reconnue par l'hydrogène sulfuré. Il ne doit pas contenir des sels de magnésie. On découvrira ces dernières par le phosphate de soude, le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, qui nous donneront un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien. Le fer donnera un précipité par le ferrocyanure de potassium. Les sels ammoniacaux seront décelés en traitant le produit par la potasse. Si le sel est souillé, nous aurons un dégagement d'ammoniaque. Enfin l'alumine donnera un précipité blanc par l'ammoniaque à l'état d'hydrate d'alumine.

Emploi. — Le sulfate de soude est un purgatif d'un effet certain et très employé surtout dans la médecine vétérinaire.

Dose, 15 à 60 gr.

NOIR ANIMAL LAVÉ

Préparation — On obtient le noir animal lavé en chauffant dans des marmites couvertes ou des cylindres de fonte les os d'animaux divers, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de produits volatils. Ce charbon contient jusqu'à 88 o/o de phosphate et de carbonate calcaires.

Purification. — La grande proportion de phosphate de chaux et de chaux contenue dans le noir animal rend celui-ci impropre à la décoloration des liqueurs acides, ces dernières dissolvant les matières précitées. Il peut, au contraire, servir pour cet usage quand on l'a débarrassé préalablement des matières salines qu'il renferme. On délaye le noir animal dans de l'eau, à laquelle on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique en excès. On fait bouillir un quart d'heure, on laisse déposer et on lave à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage donnent une réaction neutre au tournesol. Le phosphate de Ca est transformé en phosphate monocalcique soluble, et le carbonate en chlorure de calcium.

Le noir animal, lavé et égoutté, est desséché à l'étuve; on l'introduit ensuite dans un creuset que l'on ferme exactement et on chauffe au rouge. Après refroidissement à l'abri de l'air, le produit est conservé en vases clos.

Caractères. — Le noir animal jouit d'un pouvoir absorbant et décolorant remarquable, mais, cependant, à un degré moind-

dre que le charbon animal ordinaire. Le pouvoir décolorant du noir animal est plus considérable à chaud qu'à froid. Il absorbe facilement les gaz et même les sels minéraux. Il sert à décolorer certains liquides. En général, la matière colorante n'est pas détruite, mais seulement fixée sur le charbon, car si l'on prend le filtre chargé de noir, provenant d'une expérience faite avec une matière colorée organique, et si, après l'avoir délayé dans l'eau avec du carbonate de soude, on fait bouillir et on filtre, le liquide alcalin est coloré.

Le noir animal lavé, incinéré sur une lame de platine, ne doit plus laisser qu'un faible résidu siliceux, insoluble dans l'acide chlorhydrique ; dans le cas contraire, on répète encore une fois le lavage à l'eau bouillante.

Les eaux de lavage doivent être neutres au tournesol et ne pas précipiter par le nitrate d'argent.

TURBITH NITREUX



Préparation. — Le turbith nitreux est l'azotate mercureux bibasique. On l'obtient en traitant l'azotate mercureux cristallisé du codex par l'eau bouillante. On pulvérise le sel aussi finement que possible; on le délaye dans l'eau bouillante en agitant pendant quelque temps. Lorsque la poudre est devenue jaune-verdâtre, on la laisse déposer au fond du vase; on décante le liquide surnageant et on lave le dépôt plusieurs fois à l'eau froide. On fait ensuite sécher le sel et on le conserve à l'abri de la lumière.

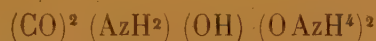
Caractères. — Le turbith nitreux est pulvérulent, jaune-verdâtre, insoluble dans l'eau, mais complètement soluble dans l'acide azotique pur. Sa poudre noircit par la potasse. Calciné, il dégage des vapeurs rutilantes, du mercure qui se condense en globules métalliques et ne laisse aucun résidu.

Emploi. — Son emploi en pharmacie est assez peu fréquent, il sert à la préparation de quelques pommades contre les dartres.

CARBONATE D'AMMONIAQUE

Le carbonate d'ammoniaque du commerce est un produit complexe, combinaison ou mélange, de 1 molécule de carba-

mate $\text{CO} \begin{array}{c} \text{AzH}_2 \\ \text{O AzH}^3 \end{array}$, avec 1 molécule de bicarbonate d'ammonium :



Traité par l'alcool, il se dédouble en carbamate qui se dissout et bicarbonate insoluble. L'exposition à l'air lui fait aussi perdre du carbamate par volatilisation.

Le carbonate d'ammoniaque se produit dans la distillation sèche de la corne, de l'ivoire et autres matières azotées.

On prépare aujourd'hui le produit industriel en soumettant à la sublimation, dans des cornues ou chaudières en fer, un mélange de craie et de chlorure ou de sulfate d'ammonium. La chaudière est surmontée d'un chapiteau de plomb qui conduit les vapeurs dans un récipient refroidi. On purifie le produit par une seconde sublimation. On obtient ainsi une masse translucide dure, blanche et cristalline, possédant une forte odeur ammoniacale.

Emploi. — C'est un excitant et un diaphorétique énergique. On en prépare une pommade, un soluté, un sirop. On l'emploie en fumigations.

Dose : à l'intérieur, de 0 gr. 05 à 2 gr. ; à l'extérieur, c'est un rubéfiant.

PRÉPARATIONS GALÉNIQUES

OPIAT DENTIFRICE

Corail rouge	125 gr.
Os de seiche	30 —
Crème de tartre	60 —
Cochenille	30 —
Alun	2 —
Miel blanc	300 —

Broyez la cochenille avec l'alun et un peu d'eau, ajouter le miel, puis les autres substances en poudre fine, enfin aromatiser à l'essence de menthe ou de girofle.

Beaucoup de formulaires d'opiat dentifrices donnent des recettes qui ne diffèrent de celle-ci que par addition de myrrhe, de pierre-ponce, de gomme laque, par la substitution du sirop de mûres au miel, ou enfin par la suppression ou l'addition de quelques substances.

D'ailleurs, la plus grande latitude existe pour ces divers opiat, qu'on modifie suivant le cas ou l'effet à produire.

EMPLATRE DIACHYLON GOMMÉ

Litharge pulvérisée.	620 gr.
Axonge	620 —
Huile d'olive	620 —
Eau	1250 —
Cire jaune	120 —
Poix blanche	120 —
Térébenthine du mélèze . . .	120 —
Gomme ammoniacque.	100 —
Galbanum	100 —
Essence de térébenthine . . .	60 —

Préparez l'emplâtre simple avec la litharge, l'axonge, l'huile d'olive et l'eau, en ayant soin, à la fin de l'opération, de laisser évaporer la plus grande partie de l'eau, afin de conserver la glycérine.

D'autre part, mettez au bain-marie, avec quatre fois leur poids d'eau, la gomme ammoniacque et le galbanum concassé et l'essence de térébenthine ; agitez continuellement jusqu'à ce que les gommes-résines soient émulsionnées aussi complètement que possible, passez à travers une toile. Faites évaporer cette émulsion à feu nu jusqu'à consistance de miel épais. Mélangez ce produit avec l'emplâtre simple que vous aurez liquéfié à une douce chaleur. Enfin, ajoutez, après les avoir fait fondre ensemble et passé à travers une toile, la cire jaune, la poix blanche et la térébenthine en remuant jusqu'à ce que la masse emplastique soit suffisamment refroidie, puis divisez-la en magdaléons ou étendez-la sur toile en couche mince et uniforme.

L'emplâtre diachylon gommé, additionné d'un peu de glycérine, se conserve mieux et donne un sparadrap moins cassant.

En remplaçant l'emplâtre simple plombique par l'emplâtre simple zincique (préparé en précipitant un soluté de savon par un soluté de sulfate de zinc), on obtient l'emplâtre diachylon zincique, avec lequel on prépare le sparadrap zincique, préféré par Guéneau de Mussy au sparadrap ordinaire.

VINAIGRE SCILLITIQUE

Squammes de scille sèches . .	100 gr.
Vinaigre blanc	1200 —
Acide acétique cristallisable . .	20 —

Pulvérissez grossièrement les squammes de scille, mettez-les dans un vase en verre avec le vinaigre et l'acide acétique. Faites macérer pendant huit jours, en agitant de temps en temps. Passez avec expression. Filtrez.

Le moyen suivant est plus rapide :

Bulbes sèches de scille grossièrement pulvérisées.	1 gr.
Alcool à 70°	1 —
Acide acétique dilué	2 —
Eau distillée	7 —

Faites macérer pendant 3 jours, dans un appareil à déplacement, la poudre de scille avec parties égales d'eau et d'alcool et le quart de l'acide acétique ; permettez alors l'écoulement en ajoutant par parties le reste de l'eau et de l'acide ; retirez 10 parties de liqueur.

FIN

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le 27 juillet 1893.
P. le Directeur de l'Ecole,
L'Assesseur,
F. JEANJEAN.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide sulfurique.

Sulfate de soude.

Noir animal lavé.

Turbith nitreux.

Carbonate d'ammoniaque.

Opiat dentifrice.

Emplâtre diachylon gommé.

Vinaigre scillitique.

